

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-076410

(43)Date of publication of application : 15.03.2002

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

(21)Application number : 2001-215272

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 16.07.2001

(72)Inventor : THIO TINEKE

(30)Priority

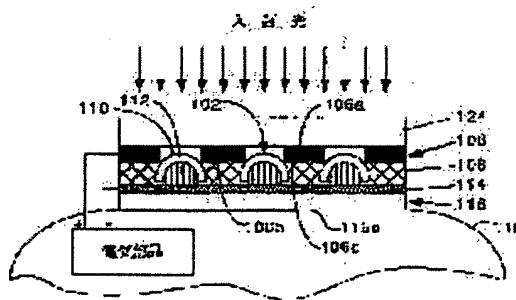
Priority number : 2000 638686 Priority date : 15.08.2000 Priority country : US

## (54) SURFACE PLASMON REINFORCED PHOTOVOLTAIC DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a device in which energy conversion efficiency is improved as compared with the conventional spherical photovoltaic device and flexibility is large.

SOLUTION: This surface plasmon reinforced photovoltaic device is provided with a first metal electrode having aperture arrangement wherein the first metal electrode has a surface illuminated by the incident light and a surface which is not illuminated, and the one surface has reinforced characteristic by the resonance of the incident light and the surface plasmon on the surface, a second electrode which is arranged at an interval from the first electrode, and a plurality of balls. Each of the balls has a first part composed of one of P-doped and N-doped material and a second part composed of the other in such a manner that a P-N junction is formed at a junction between the first and the second parts. The respective balls correspond to the aperture arrangement in such a manner that one of the first and the second parts is in electrical contact with the first metal electrode and the other is in electrical contact with the second electrode, and are arranged between the first metal electrode and the second electrode.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3726887

[Date of registration] 07.10.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-76410  
(P2002-76410A)

(43)公開日 平成14年3月15日(2002.3.15)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 0 1 L 31/04

識別記号

F I  
H 0 1 L 31/04

テーマコード(参考)  
H 5 F 0 5 1  
E

審査請求 有 請求項の数52 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2001-215272(P2001-215272)

(22)出願日 平成13年7月16日(2001.7.16)

(31)優先権主張番号 09/638686

(32)優先日 平成12年8月15日(2000.8.15)

(33)優先権主張国 米国 (US)

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社  
東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 テニカ ティオ  
アメリカ合衆国 ニュージャージー  
08540 プリンストン インディペンデ  
ンス ウェイ 4 エヌ・イー・シー・リサ  
ーチ・インスティテューテュ・インク内

(74)代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

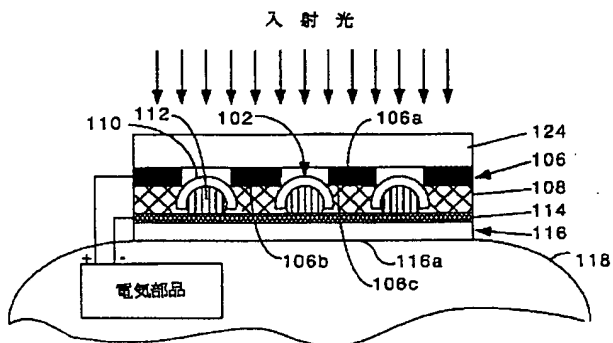
Fターム(参考) 5F051 AA02 AA08 AA09 AA20 BA04  
BA15 DA01 DA03 FA06 FA17

(54)【発明の名称】 表面プラズモン強化光起電力デバイス

(57)【要約】

【課題】 従来の球状光起電力デバイスよりもエネルギー変換効率を増加し、可撓性に富むデバイスを提供する。

【解決手段】 第1の金属電極が、入射光に照明された表面及び照明されていない表面を有し、その1つの表面が、入射光と表面上の表面プラズモンとの共鳴相互作用による強化特性をもつアパーチャー配列を有する第1の金属電極と、第1の電極から間隔を置いて配置された第2の電極と、各球が、第1及び第2の部分の間の接合部にp-n接合が形成されるように、pあるいはnドープト材料のいずれかの第1の部分及び、他方の第2の部分の1方を有し、個々の球は、第1あるいは第2の部分の1方が第1の金属電極と電気的に接触し、他方が第2の電極と電気的に接触しているようにアパーチャー配列に対応し第1の金属電極と第2の電極の間に配置された複数の球を有する表面プラズモン強化光起電力デバイス。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 第 1 の金属電極は、入射光に照明された表面及び照明されていない表面を有し、該照明された表面及び照明されていない表面の少なくとも 1 つは、前記入射光と前記表面上の表面プラズモンとの共鳴相互作用を生ずる強化特性を有するアパーチャーの配列を有する第 1 の金属電極と、

前記第 1 の金属電極から間隔を置いて配置された第 2 の電極と、各球は、第 1 及び第 2 の部分の間の接合部に p-n 接合が形成されるように、p あるいは n ドープト材料のいずれかの第 1 の部分及び、前記 p あるいは n ドープト材料の他方を有する第 2 の部分を有し、個々の球は、前記第 1 あるいは第 2 の部分の 1 方が前記第 1 の金属電極と電気的に接触し、前記第 1 あるいは第 2 の部分の他方が前記第 2 の電極と電気的に接触しているように前記アパーチャー内に配置されている、アパーチャーの前記配列に対応し前記第 1 の金属電極と第 2 の電極の間に配置された複数の球と、を有する表面プラズモン強化光起電力デバイス。

【請求項 2】 前記強化特性は、前記アパーチャーの上に入射する光の波長に満たない直径の前記アパーチャーを有する請求項 1 記載のデバイス。

【請求項 3】 前記直径は、1-5 マイクロメートルの範囲である請求項 2 記載のデバイス。

【請求項 4】 前記直径は、約 1 マイクロメートルである請求項 3 記載のデバイス。

【請求項 5】 前記強化特性は、前記第 1 の電極の前記照明された表面及び照明されていない表面の少なくとも 1 つの上に周期的表面トポグラフィーのパターンを有する請求項 1 記載のデバイス。

【請求項 6】 周期的表面トポグラフィーの前記パターンは、アパーチャーの前記配列の各アパーチャーを取り囲む小さなくぼみの周期的配列を有する請求項 5 記載のデバイス。

【請求項 7】 周期的表面トポグラフィーの前記パターンは、アパーチャーの前記配列の各アパーチャーを取り囲む表面の皺の周期的配列を有する請求項 5 記載のデバイス。

【請求項 8】 前記第 1 の部分は I I I-V 族あるいは I I-V I 族半導体の 1 つであり、前記第 2 の部分は前記 I I I-V 族あるいは I I-V I 族半導体の他方であり、適切にドーピングされている、請求項 1 記載のデバイス。

【請求項 9】 前記第 1 の部分は n 型あるいは p 型のシリコンの 1 方であり、前記第 2 の部分は前記 n 型あるいは p 型のシリコンの他方である請求項 1 記載のデバイス。

【請求項 10】 前記第 1 及び第 2 の部分の 1 方は前記第 1 の金属電極と電気的に接触し、前記第 1 及び第 2 の部分の他方は前記第 2 の電極と電気的に接触している請

求項 1 記載のデバイス。

【請求項 11】 前記第 1 の部分は前記球の外側の部分であり、前記第 2 の部分は前記球の中心の部分である請求項 10 記載のデバイス。

【請求項 12】 前記第 1 の金属電極の前記照明された表面上に実質的に透明なオーバー・レイヤーをさらに有する請求項 1 記載のデバイス。

【請求項 13】 前記第 1 の金属電極と第 2 の電極の間に配置され、球の前記配列を取り囲んでいる媒体をさらに有する請求項 1 記載のデバイス。

【請求項 14】 前記媒体は、球の前記配列を前記第 1 の金属電極にさらに固定する接着剤である請求項 13 記載のデバイス。

【請求項 15】 前記媒体は、前記球の前記外側の部分と前記第 1 の金属電極の間、ならびに前記球の間を電気的に接触させるために、電導性である請求項 13 記載のデバイス。

【請求項 16】 前記第 2 の電極に固定されたアンダー・レイヤーをさらに有する請求項 1 記載のデバイス。

【請求項 17】 前記アンダー・レイヤーは、前記デバイスを他方の表面に取り付けるために、自由表面上に感圧接着背面補強材をさらに有する請求項 16 記載のデバイス。

【請求項 18】 前記照明された表面及び照明されていない表面は共に、前記強化特性を有する請求項 1 記載のデバイス。

【請求項 19】 電源を必要とする少なくとも 1 つの部品と、前記少なくとも 1 つの部品を駆動するための電源であって、前記電源は表面プラズモン強化光起電力デバイスを有し、前記表面プラズモン強化光起電力デバイスは、第 1 の金属電極が、入射光に照明された表面及び照明されていない表面を有し、該照明された表面及び照明されていない表面の少なくとも 1 つは、前記入射光と前記表面上の表面プラズモンとの共鳴相互作用を生ずる強化特性を有するアパーチャーの配列を有する第 1 の金属電極と、前記第 1 の金属電極から間隔を置いて配置された第 2 の電極と、各球は、第 1 及び第 2 の部分の間の接合部に p-n 接合が形成されるように、p あるいは n ドープト材料のいずれかの第 1 の部分及び、前記 p あるいは n ドープト材料の他方を有する第 2 の部分を有し、個々の球は、前記第 1 あるいは第 2 の部分の 1 方が前記第 1 の金属電極と電気的に接触し、前記第 1 あるいは第 2 の部分の他方が前記第 2 の電極と電気的に接触しているように前記アパーチャー内に配置されている、アパーチャーの前記配列に対応し前記第 1 の金属電極と第 2 の電極の間に配置された複数の球と、を有する前記少なくとも 1 つの部品を駆動するための電源を有する電氣的装置。

【請求項 20】 前記強化特性は、前記アパーチャーの上に入射する光の波長に満たない直径の前記アパーチャーを有する請求項 19 記載のデバイス。

【請求項 21】 前記直径は、1-5 マイクロメートルの範囲である請求項 20 記載のデバイス。

【請求項 22】 前記直径は、約 1 マイクロメートルである請求項 21 記載のデバイス。

【請求項 23】 前記強化特性は、前記第 1 の電極の前記照明された表面及び照明されていない表面の少なくとも 1 つの上に周期的表面トポグラフィのパターンを有する請求項 19 記載のデバイス。

【請求項 24】 周期的表面トポグラフィの前記パターンは、アパーチャーの前記配列の各アパーチャーを取り囲む小さなくぼみの周期的配列を有する請求項 23 記載のデバイス。

【請求項 25】 周期的表面トポグラフィの前記パターンは、アパーチャーの前記配列の各アパーチャーを取り囲む表面の皺の周期的配列を有する請求項 23 記載のデバイス。

【請求項 26】 前記第 1 の部分は I I I - V 族あるいは I I - V I 族半導体の 1 つであり、前記第 2 の部分は前記 I I I - V 族あるいは I I - V I 族半導体の他方であり、適切にドーピングされている、請求項 19 記載のデバイス。

【請求項 27】 前記第 1 の部分は n 型あるいは p 型のシリコンの 1 方であり、前記第 2 の部分は前記 n 型あるいは p 型のシリコンの他方である請求項 19 記載のデバイス。

【請求項 28】 前記第 1 及び第 2 の部分の 1 方は前記第 1 の金属電極と電気的に接触し、前記第 1 及び第 2 の部分の他方は前記第 2 の電極と電気的に接触している請求項 19 記載のデバイス。

【請求項 29】 前記第 1 の部分は前記球の外側の部分であり、前記第 2 の部分は前記球の中心の部分である請求項 28 記載のデバイス。

【請求項 30】 前記第 1 の金属電極の前記照明された表面上に実質的に透明なオーバー・レイヤーをさらに有する請求項 19 記載のデバイス。

【請求項 31】 前記第 1 の金属電極と第 2 の電極の間に配置され、球の前記配列を取り囲んでいる媒体をさらに有する請求項 19 記載のデバイス。

【請求項 32】 前記媒体は、球の前記配列を前記第 1 の金属電極にさらに固定する接着剤である請求項 31 記載のデバイス。

【請求項 33】 前記媒体は、前記球の前記外側の部分と前記第 1 の金属電極の間、ならびに前記球の間を電気的に接触させるために、電導性である請求項 31 記載のデバイス。

【請求項 34】 前記第 2 の電極に固定されたアンダー・レイヤーをさらに有する請求項 19 記載のデバイス。

【請求項 35】 前記アンダー・レイヤーは、前記デバイスを前記電氣的装置の外部表面に取り付けるために、自由表面上に感圧接着背面補強材をさらに有する請求項 34 記載のデバイス。

【請求項 36】 前記照明された表面及び照明されていない表面は共に、前記強化特性を有する請求項 19 記載のデバイス。

【請求項 37】 光起電力デバイスを作製する方法であって、前記光起電力デバイスは、アパーチャーの配列を有する第 1 の金属電極と、前記第 1 の金属電極から間隔を置いて配置された第 2 の電極と、アパーチャーの前記配列に対応し前記第 1 の金属電極と第 2 の電極の間に配置された複数の球であって、各球は、シェル及びコアの間の接合部に p - n 接合が形成されるように、p あるいは n ドープト材料のいずれかのシェル及び、前記 p あるいは n ドープト材料の他方を有するコアを有し、個々の球は、前記シェルが前記第 1 の金属電極と電気的に接触し、前記コアが前記第 2 の電極と電気的に接触しているように前記アパーチャー内に配置されている、アパーチャーの前記配列に対応し前記第 1 の金属電極と第 2 の電極の間に配置された複数の球を有し、前記方法は、アパーチャーの前記配列を有する前記第 1 の金属電極を設ける段階と、各球が前記第 1 の金属電極内のアパーチャーに対応する前記球の配列を設ける段階と、前記シェルの上に感光性樹脂を堆積する段階と、前記シェルの 1 部を露光するために前記感光性樹脂を現像する段階と、前記コアの対応する部分を露出するために、前記シェルの前記露光された部分をエッチングする段階と、前記露光されたコアの上に前記第 2 の電極を堆積する段階を有する光起電力デバイスを作製する方法。

【請求項 38】 アパーチャーの配列を有する前記第 1 の金属電極を設ける段階は、基板を供給する段階と、前記基板の上に第 1 のポリマー球の配列を形成する段階と、エッチングされたポリマー球の配列を形成するために、前記第 1 のポリマー球をエッチングする段階であって、前記エッチングされたポリマー球は前記第 1 のポリマー球より小さく、かつ同じ格子定数を有する前記第 1 のポリマー球をエッチングする段階と、前記基板及びエッチングされたポリマー球の配列の上に金属の膜を堆積する段階と、エッチングされた球の前記配列を除去し、結果として前記第 1 の金属電極が前記基板の上に搭載される段階、の部分段階を有する請求項 37 記載の方法。

【請求項 39】 前記形成段階は、水性懸濁液から球の前記第 1 の配列を結晶させることを含む請求項 38 記載の方法。

【請求項 40】 前記第 1 のポリマー球の前記エッチング段階は、酸素プラズマを使用する反応性イオン・エッチングを含む請求項 38 記載の方法。

【請求項 41】 前記金属の膜を堆積する段階は、熱蒸着を含む請求項 38 記載の方法。

【請求項 42】 前記金属の膜を堆積する段階は、電子ビーム蒸着を含む請求項 38 記載の方法。

【請求項 43】 前記除去段階は、球の前記エッチングされた配列を溶剤内で溶解することを含む請求項 38 記載の方法。

【請求項 44】 前記溶剤は、アセトンである請求項 43 記載の方法。

【請求項 45】 前記球を前記第 1 の金属電極に固定する段階をさらに含む請求項 37 記載の方法。

【請求項 46】 前記固定する段階は前記球の間のいかなるギャップも充填するように接着剤を供給することを含み、前記方法は前記シェルの前記露光された部分になるであろう箇所からいかなる接着剤も除去する段階をさらに含む請求項 45 記載の方法。

【請求項 47】 前記エッチング段階は、前記シェルの前記第 2 の電極との電気的接触を防止するために、コアに対して前記感光性樹脂のオーバー・ハングを生ずる請求項 37 記載の方法。

【請求項 48】 前記堆積段階は、熱蒸着を含む請求項 37 記載の方法。

【請求項 49】 前記堆積段階は、電子ビーム蒸着を含む請求項 37 記載の方法。

【請求項 50】 前記第 2 の電極の上にポリマー層を形成する段階をさらに含む請求項 37 記載の方法。

【請求項 51】 前記ポリマー層の上に粘着性の背面補強材を形成する段階をさらに含む請求項 50 記載の方法。

【請求項 52】 前記第 1 の金属電極の照明された表面及び照明されていない表面の少なくとも 1 つの上に表面プラズモン強化特性を形成する段階をさらに含む請求項 37 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は一般に光起電力デバイスに関し、特に、表面プラズモン強化された変換効率を有する可撓性で延伸可能な光起電力デバイスに関する。

【0002】

【従来の技術】最も容易に入手可能な再生可能エネルギーの源は太陽である。太陽エネルギーは、光起電力 (PV) デバイスの使用により、利用され、電気のエネルギーに直接変換される。PV デバイスの心臓部は、フォトダイオードを形成する半導体 p-n 接合である。適切な波長の光で p-n 接合が照明されると、電子-正孔対が生成され、電子及び正孔は p-n 接合の内部電界により

反対方向に引っ張られる。結果として生ずる光電流は、ポケット電卓あるいはバッテリー充電器のような電気器具を駆動するために使用することができる。

【0003】最も一般的には、PV モジュールは結晶シリコンウェーハの上に作られる。所要のドーパントを有するさまざまな層を成長させることによりプレーナ p-n 接合を作製し、通常指状の幾何学的配列に前部の電流収集電極のパターンを形成することは、簡単である。平坦な幾何学的配列は、屋根上の太陽電池板のような平坦な領域の応用には有用であるが、ある場合には、たとえばラップトップあるいは携帯電話のような携帯用装置の、あるいは自動車の屋根及びフードの上の、機能的な電力生成表皮 (power generating skin) として、設計上の美学を断念せずに、作用するために、可撓性あるいは曲面上に作製できる PV デバイスが望ましい。

【0004】ある程度の可撓性を実現する 1 つの方法は、それぞれ R.A. Hartman 及び P.E. Koch の、米国特許 4,663,828 号及び 4,663,829 号に開示されているように、可撓性のプラスチック基板に蒸着することが可能な非晶質の半導体を使用することである。テキサス・インスツルメンツ社により提案された可撓性のデバイスは、球状デバイス (spherical device) として公知であり、K.R. Carson 他の米国特許 4,614,835 号で開示されている。これらの球状デバイスの全体の歩留りは 10% に近いと主張されており、これは、もし正確であれば、単一の結晶シリコンから作られていないデバイスとしては、印象的である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】球状デバイスは、孔あけされた金属電極内のアパーチャーに内蔵された半導体球 (semiconductor sphere) を有し、孔あけされた金属電極と第 2 の電極の間に挟まれている。半導体球は、n ドープト半導体及び p ドープト半導体を有し、一方は孔あけされた金属電極に接触し、他方は第 2 の電極と接触している。これらのデバイスは、ある程度の可撓性を有するが、延伸可能ではなく、多くの電気的装置で利用される表面の形状に適合するために必要な程度の可撓性を有していない。

【0006】したがって、本発明の目的は、従来技術による球状光起電力デバイスよりもエネルギー変換効率の増加した表面プラズモン強化光起電力デバイスを提供することである。

【0007】本発明の他の目的は、現在利用できる光起電力デバイスよりも可撓性に富む表面プラズモン強化光起電力デバイスを提供することである。

【0008】本発明のさらに他の目的は、現在利用できる光起電力デバイスよりも延伸可能性に富む表面プラズモン強化光起電力デバイスを提供することである。

【0009】本発明のさらに他の目的は、上記の目標を満足し、さらに歩留りを損なわない表面プラズモン強化

光起電力デバイスを提供することである。

【0010】本発明のさらに他の目的は、上記の目標を満足し、容易にかつ経済的に作製することが可能な表面プラズモン強化光起電力デバイスを提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】表面プラズモン強化光起電力デバイス、及び、その製造方法が提供される。表面プラズモン強化光起電力デバイスは、電流を生成する p-n 接合が 2 つの層あるいはシリコン球 (silicon sphere) のシェルの間にあるテキサス・インスツルメント社の球技術 (Spherical technology) にもとづくような、市販されている光起電力デバイスの性能を向上させる。球は金属フロント電極のアパーチャー内の大きな配列に内蔵されており、金属フロント電極の表面トポグラフィーは、入射 (太陽) 光が金属表面上の表面プラズモンと共鳴して相互に作用するようになっている。これは、振動している電界、したがって、球における実効光強度 (effective light intensity) の強化を導く。デバイス全体は、機械的に可撓性であるように設計できるので、駆動されるデバイスに電力生成表皮として取り付けることが可能である。

【0012】本発明による表面プラズモン強化光起電力デバイスは、アパーチャーの配列を有する第 1 の金属電極であって、前記第 1 の金属電極は、その上に光が入射する照明された表面及び照明されていない表面を有し、前記照明された表面及び照明されていない表面の少なくとも 1 つは、前記入射光と前記表面上の表面プラズモンとの共鳴相互作用を生ずる強化特性を有するアパーチャーの配列を有する第 1 の金属電極と、前記第 1 の電極から間隔を置いて配置された第 2 の電極と、アパーチャーの前記配列に対応し前記第 1 の金属電極と第 2 の電極の間に配置された複数の球であって、各球は、第 1 及び第 2 の部分の間の接合部に p-n 接合が形成されるように、p あるいは n ドープト材料のいずれかの第 1 の部分及び、前記 p あるいは n ドープト材料の他方を有する第 2 の部分を有し、個々の球は、前記第 1 あるいは第 2 の部分の 1 方が前記第 1 の金属電極と電気的に接触し、前記第 1 あるいは第 2 の部分の他方が前記第 2 の電極と電気的に接触しているように前記アパーチャー内に配置されている、アパーチャーの前記配列に対応し前記第 1 の金属電極と第 2 の電極の間に配置された複数の球を有する。

【0013】強化特性は、第 1 の金属電極の照明された表面及び照明されていない表面の少なくとも 1 つの上に、穴、小さなくぼみ、あるいは表面の皺 (corrugation) のような周期的表面トポグラフィーを有し、金属電極内のアパーチャーは、その上に入射する光の波長と同程度以下の直径であることが望ましい。

【0014】推奨具体化例において、第 1 の部分は外側

の部分すなわちシェルであり、第 2 の部分は中心の部分すなわち球のコアであり、シェルは第 1 の金属電極と電気的に接触しており、コアは第 2 の電極と電気的に接触している。

【0015】電源を必要とする少なくとも 1 つの部品と、前記少なくとも 1 つの部品を駆動するための電源を有する電氣的装置がさらに提供される。電源は、本発明による表面プラズモン強化光起電力デバイスを有する。推奨具体化例において、表面プラズモン強化光起電力デバイスを電氣的装置の外側の表面に取り付けるために、表面プラズモン強化光起電力デバイスは、第 2 の電極に固定されたアンダー・レイヤーと、アンダー・レイヤーの自由表面上の感圧接着背面補強材をさらに有する。

【0016】光起電力デバイスを作製する方法が、さらに提供される。光起電力デバイスは、アパーチャーの配列を有する第 1 の金属電極と、前記第 1 の金属電極から間隔を置いて配置された第 2 の電極と、アパーチャーの前記配列に対応し前記第 1 の金属電極と第 2 の電極の間に配置された複数の P V 球であって、各 P V 球は、シェル及びコアの間の接合部に p-n 接合が形成されるように、p あるいは n ドープト材料のいずれかのシェル及び、前記 p あるいは n ドープト材料の他方を有するコアを有し、個々の球は、前記シェルが前記第 1 の金属電極と電気的に接触し、前記コアが前記第 2 の電極と電気的に接触しているように前記アパーチャー内に配置されている、アパーチャーの前記配列に対応し前記第 1 の金属電極と第 2 の電極の間に配置された複数の P V 球を有する。光起電力デバイスを作製する方法は、アパーチャーの前記配列を有する前記第 1 の金属電極を設ける段階と、各 P V 球が前記第 1 の金属電極内のアパーチャーに対応する前記 P V 球の配列を設ける段階と、前記シェルの上に感光性樹脂を堆積する段階と、前記シェルの 1 部を露光するために前記感光性樹脂を現像する段階と、前記コアの対応する部分を露光するために、前記シェルの前記露光された部分をエッチングする段階と、前記露光されたコアの上に前記第 2 の電極を堆積する段階を有する。

【0017】アパーチャーの配列を有する前記第 1 の金属電極を設ける段階は、基板を供給する段階と、前記基板の上に第 1 のポリマー球の周期的配列を形成する段階と、エッチングされたポリマー球の配列を形成するために、前記第 1 のポリマー球をエッチングする段階であって、前記エッチングされたポリマー球は前記第 1 のポリマー球より小さく、かつ同じ格子定数を有する前記第 1 のポリマー球をエッチングする段階と、前記基板及びエッチングされたポリマー球の配列の上に導電性の膜を堆積する段階と、エッチングされたポリマー球の前記配列を除去し、結果として前記第 1 の金属電極が前記基板の上に搭載される段階、の部分段階を有することが望ましい。

【0018】球の間のいかなるギャップも充填するように、P V球は第1の金属電極に接着剤で固定されることが望ましく、その場合、シェルの露光された部分になるであろう箇所からいかなる接着剤も除去されなければならない。さらに、P V球のエッチング段階は、第2の電極の堆積が、シェルと第2の電極との電氣的接触を防止する一方で、P V球のコアとの電氣的接触を可能にするように、感光性樹脂のオーバー・ハングを生ずることが望ましい。

【0019】

【発明の実施の形態】図1及び図2を参照すると、全体として参照番号100により、光起電力デバイスとして機能する球状デバイスが示されている。図1及び図2に例示する光起電力デバイスは、説明のために単純化された略図形式で示されており、デバイスの望ましい構成は、より正確に図4eに示す。図1及び図2に戻って、光起電力デバイス100は、望ましくは金属箔の第1の金属電極106（本明細書においては、代わりに第1の電極と呼ぶ）内のアパーチャー104の配列の中に内蔵された望ましくはシリコンの複数の球（sphere）102

を有する。球は、接着剤108により定位位置に保持されることが望ましい。

【0020】球102の第1の部分110は、第2の部分112とは反対の型のドーパント（nあるいはp）で不純物を添加され、その結果、それぞれ第1及び第2の部分110、112の間の接触部分に、p-n接合が形成される。第1の部分110は球102の外側のシェルあるいは部分であり、第2の部分は球102の中心コアあるいは部分であることが、望ましい。したがって、球102が外側の部分及び中心の部分を含む構成に本発明を制限せずに、本発明をこのような環境で説明する。しかし、本発明の範囲あるいは技術思想を逸脱せずに、任意の構成あるいは材料が利用できることを、当業者は認めるであろう。別の構成では、P V球は2つの半球形の部分を有してもよい。

【0021】外側の部分110は、球102が内蔵されている第1の電極106と電氣的に接触している。球の反対側は、中心部分112を露出するように処理され、その結果、中心部分112は第2の電極114と電氣的に接触している。第2の電極114を保護する絶縁性のアンダー・レイヤー116が設けられることが望ましく、また絶縁性のアンダー・レイヤー116は感圧接着背面補強材116aを備えることもできる。第1の電極106内のアパーチャー104を介して球102に入射する光は、それぞれ第1及び第2の電極106及び114の間に流れる光電流を発生する。

【0022】本発明による光起電力デバイス100は、当該技術分野において公知の光起電力デバイスに対して、いくつかの点で大幅に改良されている。1つの改良は、約1マイクロメートルの直径の小さい球102を使

用することである。これは、約1ミリメートルの直径を有する従来技術による球状デバイスよりはるかに大きい機械的可撓性を有する光起電力デバイスの製作を可能にし、駆動されるハードウェアの輪郭の周囲に光起電力デバイスが成型される必要がある場合に有用なことがある基板の僅かな延伸を可能にする。たとえば、電力を必要とする少なくとも1つの構成部品120を有する携帯式の電氣的装置118。

【0023】より重要なことに、表面プラズモン強化デバイス（PED）を第1の電極として使用することにより、小さい直径ではP Vデバイスの総合的な効率を大幅に改良することが可能である。従来技術による球状デバイスの変換効率は、第1の電極106内のアパーチャー104の全面積により制限される。本発明による光起電力デバイス100は、光が入射する第1の電極106の照明された表面106a、あるいは照明されていない表面106bのいずれか、あるいは両方の上の表面プラズモンと入射光との共鳴を使用することにより、デバイスの機械的強度と電氣的信頼性を妥協させるアパーチャー104の僅かな領域（fractional area）を拡張せずに、従来技術による光起電力デバイスの全体の効率を大幅に向上させる。表面プラズモンとの相互作用の効果は、光起電力球102が内蔵されているアパーチャー104における光を集中させることであり、したがって単位入射光束当たりの変換効率を向上させる。

【0024】光学的に厚い金属膜に直径が入射光の波長に満たない単一のアパーチャーを打ち抜けば、光の透過は非常に小さく、アパーチャーの直径と光学的波長の比率の4乗、 $T \sim (d/\lambda)^4$ 、に比例すると予想される。しかし、このようなサブ波長アパーチャー（subwavelength aperture）の配列で金属に穴あけすると、光の透過は数桁も強化され、実際に全透過はアパーチャーにより占められる僅かな領域を越えることができる。

【0025】たとえば、直径150nmのアパーチャーの配列と格子定数900nmを有する銀の膜においては、 $\sim 1500$ nmにおいて大きい透過ピークが観察され、アパーチャーの僅かな領域（ $\sim 5\%$ ）に対して正規化した場合、最大透過（ $\sim 10\%$ ）は1を超え、同数の単一アパーチャーに対して予想されるものと比較して、ほぼ3桁の強化に対応する。（T.W. Ebbesen 他、Nature 391、667（1998）参照）。

【0026】この強化（enhancement）は、入射光と表面プラズモン（金属表面に閉じ込められた電子的励起）の共鳴相互作用の結果である。アパーチャー配列の周期的な構造は、格子運動量（grating momentum）を介して、表面プラズモンと励起光の格子結合（grating coupling）を可能にする。結果として生ずるバンド・ダイヤグラムは、入射角の関数として透過を測定することにより調べることができ、エネルギー及び運動量の保存が共に満たされるときに、高い透過が得られる。ゼロ次透過

スペクトルも、消光、すなわち最低値を示す。これらは、回折次数 (diffracted order) が格子の平面に正接するとき、回折格子 (diffraction grating) に発生するウッズの異常によるものである。[H.F. Ghaemi 他、Phys. Rev. B 58、6779 (1998) 参照] 第1の電極106の周期的な構造は、アパーチャー104の配列である必要はなく、電極106の上部表面 (照明された表面106a) あるいは底部表面 (照明されていない表面106b) のいずれかの上の刻み目あるいは小さなくぼみ202の周期的な配列のような、任意の表面トポロジーが透過強化を生ずるであろう。実際に、単一のアパーチャーを介する透過は、平坦な膜内のアパーチャーの透過と比較して、第1の電極のいずれかの表面の上の小さなくぼみの配列の存在により、大幅に増強される。さらに、強化が生ずる波長は、小さなくぼみの配列の格子定数により決定されるので、調整することが可能である。[D.E. Grupp 他、Adv. Mater. 11、860 (1999) 参照]。

【0027】さらに、表面特徴 (surface feature) の大きい配列を使用することは不要である。スペクトルの特徴は広いにもかかわらず、大きい六角形の配列の完全な透過強化を得るためには、7つの穴のミニ配列 (六角形の配列のごく小さい部分) で十分である。光の全透過 (total transmission) は、全アパーチャー面積により増減し、波長に対して独立である。一方、平坦な金属膜内の単一のアパーチャーの透過は、 $(d/\lambda)^4$  に応じて増減する。したがって、相対的な透過強化は、小さいアパーチャー及び長い波長に対して最も顕著である。

[P. Thio 他、JOSA、B、16、1743 (1999) 参照]。

【0028】アパーチャーが光の波長より小さいとしても、アパーチャーから抜け出す光の全量は、アパーチャーに直接入射する光の2倍にも大きくなり得ることが明らかにされている。さらに、振動する電界は、入射放射と組み合わせられた電界と比較して、アパーチャー内とアパーチャーの近くで $>10$ 倍強化されることを、計算が示しており、これは、光電流を発生する球が正確に位置する場所において、3桁以上の強度の増強に対応する。したがって、表面プラズモン強化デバイスの作用は、孔あけされた第1の電極106内のアパーチャーにより占拠された有限の面積による表面積の損失を補償し、光起電力デバイス100の総合的な変換効率を大幅に強化する。第1の電極106は、欠陥のある光起電力球の影響が最小限に抑えられるように、著しく類似して電極として作用する。

【0029】地球の表面において可視 ( $\lambda = 600\text{ nm}$  に近い波長において) のピークである太陽スペクトルと一致するように、使用される材料と、球の配列の幾何学的形状を最適化することは、必要ではないが、有利である。代表的な半導体 p-n 接合の励起スペクトルは、半

導体バンドギャップにより決定される長波長カットオフ (long-wavelength cutoff) と、表面における吸収により限定される侵入深さにより与えられる短波長カットオフ (short-wavelength cutoff) で最高を示す。第1の電極106の透過スペクトルは、アパーチャー配列の格子定数により中心波長が決定され、アパーチャーの寸法と第1の電極106に使用される金属の光学的性質の両者により決定される幅を持つ1組のピークを有するので、第1の電極106の透過スペクトルは、光起電力デバイスの応答スペクトルに一致させることができる。

【0030】球102の性能を最適化する望ましい材料は、III-V族あるいはIII-V族半導体であり、その多くは可視範囲内にバンド・ギャップを有し、太陽スペクトルの広い最大値と一致する。しかし、シリコンも実用的な材料であり、実際に民生用に生産される太陽電池の大部分は現在シリコンを使用している。

【0031】球102は、機械的研削法により作成するには小さすぎ、化学的手段により組み立てるには大きすぎるので、この長さの規模 (約  $1\text{ }\mu\text{ m}$  程度) で半導体球102を作製することは難問である。第1の選択肢は、所望の寸法より僅かに小さい望ましくは金属の球から初め、その後に半導体の2つの層でそれを覆い、半導体が2つの層の接触部分に p-n 接合を形成するようにすることである。これを実現する望ましい方法は、溶液からの化学的堆積によることである。第2の選択肢は、直径  $\geq 5\text{ }\mu\text{ m}$  で同じく p-n 接合を有するより大きい半導体球を使用し、上述のように、望ましくは  $P = 600\text{ nm}$  に近い適切な周期性を有する皺 (corrugation) あるいは小さなくぼみ202のような表面パターンを作製することにより、表面プラズモン強化透過を最適化することである。

【0032】透過ピークの幅は、第1の電極106の光学的性質に依存するが、第1の電極106の表面106a、106bの表皮作用の深さの範囲内の部分のみに依存する。結局のところ、透過強化をもたらすものは表面プラズモンである。これは、第1の電極106の大部分、あるいは、コアを所望の機械的及び電気伝導特性 (たとえば、高強度、延性、高導電率) に適合させることが可能であるという利点を有する一方、表面106a、106bは、球102の光起電力半導体に適合するために必要な特性に対して独立に選択することが可能である。(D.E. Grupp, H.J. Lezec, K.M. Pellerin, T.W. Ebbesen, Tineke Thio, 「サブ波長アパーチャーを介する強化された透過における金属表面の基本的役割」 Appl. Phys. Lett., 2000年9月、発表予定、参照)。表面層106a、106bは、可視領域において狭い幅と高い透過最大値を有する表面プラズモン強化透過ピークを示し、したがって、アパーチャーの近くとアパーチャーの中で高い電界強化を示す銀で作られることが望ましい。



【0033】さらに、参考文献として本明細書に包含される、1999年11月5日出願の同時係属出願米国特許出願番号09/435,132号で、より詳細に説明するように、両方の表面の上に同一の表面の皺が存在する状態で、孔あけされた第1の電極106の2つの面(106a、106b)上の誘電性の媒体(124、108)の屈折率を整合させることにより、全スルーポートを大幅に増加させることができる。結果として生ずる2つの表面の上の表面プラズモン分散関係の一致は、すでに大きい透過の共鳴の強化を招く。このプロセスは、第1の電極106内のアパーチャー104を介する共鳴トンネリングの点から見て理解することができる。図1及び図2のむしろ複雑な構造に対して、第1の誘電体(あるいはオーバー・レイヤー124と呼ぶ)の屈折率が、半導体球102及び第1の電極106と直接に接触している第2の誘電体から成る複合媒体の実効屈折率とほぼ等しいときに、共鳴条件は満足される。この第2の誘電体は、球102を位置に固定する接着剤108でもよく、あるいは、孔あけされた第1の電極106の底面を上塗りする薄い誘電体層106cでもよい。後者の場合には、誘電体層106cの厚さは、表面プラズモン・モードの表皮作用の深さと少なくとも同じ厚さ、通常100-200nm、でなければならない。

【0034】本発明を大面積に応用するには、経済性のために、第1の電極106内のアパーチャー104の配列を作り、アパーチャー104内に半導体球102を内蔵させる自己組立が望ましい方法である。両方共に、適切な液体内で球の分散を使用することにより、行うことができる。大面積の球の2次元配列を得る技術は、当該分野において公知である。これらの技術は、液体の表面張力による基板の表面上の粒子の間の大きな実効引力に依存しており、したがって、常に6方最密構造をもたらす。6方最密構造は、正方形の配列のような他の配列に比べて、強度を非常に強化する別の利点を有する。(Tineke Thio, H.F. Ghaemi, H.J. Lezec, P.A. Wolff, T.W. Ebbesen, J. Opt. Soc. Am. B. 16, 1743 (1999))。

【0035】球102の外の部分110は、第1の電極106とのオーム接触を保証するような方法で、第1の電極106に機械的に固定されていなければならない。これは、PMMAのような適切な絶縁物108(すでに説明したように接着剤であってもよい)の均一な堆積(たとえばスパッタリングにより)により行うことが可能である。次に、別の電気的接触が、球102の中心部分112から第2の電極114へ作られなければならない。

従来技術による直径が大きい球状デバイスでは、これは機械的研磨により行われるが、ミクロンサイズの球の場合には、これは実用的ではない。この接続性を実現するには、球の中心部分112の選択的な露出のための光露光法と組み合わせた化学的エッチングの使用が望ま

しい。あるいは、中心部分112を除いて外側部分110のみをエッチングするために、エッチングレートが十分に異なっているように、p-n接合を有する2つの材料は化学的に異種でも良い。I-II-V族及びI-II-VI族半導体の組み合わせが1つの可能性である。最後の配線作成が、第2の電極114を供給する。第2の電極114は、ポリマーあるいは他の絶縁物の保護のオーバー・レイヤー116により覆われてもよい。

【0036】このプロセスは、図3a-3e及び図4a-4eに例示されている。図3a-3eは、孔あけされた第1の電極106を作製する望ましいプロセスを例示している。[Haginoya, C., Ishibashi, A.M., Koike, K., Applied Physics Letters, 71, 2934-6, (1997)]一方、図4a-4eは、本発明による光起電力デバイス100の残りの構成要素を作製する望ましいプロセスを例示している。ここで図3aを参照すると、(オーバー・レイヤーになるであろう)基板124がまず供給される。基板124は、必要であれば可撓性とすることができる。図3bに示すように、この基板124の上に、水性懸濁液から結晶化によりポリマー球302の2次元の配列が形成される。このような結晶化方法は、表面張力効果による球302の間の強力な引力に依存し、球302の直径と等しい格子定数を有する球302の整列6方格子をもたらす。空孔のような偶発的な欠陥及び転位があり、格子の対称性を局部的に変えるであろう。しかし、透過強化は2-3の格子定数内の局所的な環境にのみ影響し、したがって、そのような欠陥が十分低い密度(間隔が5-10格子定数以上)で起きる限り、そのような欠陥は孔あけされた第1の電極106を介する全体の光の透過には大幅には寄与しない。この場合、欠陥に近い透過強化は、完全な結晶性を有する位置におけるよりも小さいであろうが、総合的なデバイス性能に大幅な影響は与えないであろう。

【0037】図3cを参照すると、プロセスの次の段階は、ポリマー球302のドライエッチングを必要とし、酸素プラズマによる反応性イオン・エッチングを使用することが望ましい。これは、各球の位置を変更せずに直径を減少させ、元の配列と同じ格子定数を有する小さい球302aの整列した配列を生ずる。次に金属膜304が、望ましくは熱蒸着あるいは電子ビーム蒸着により、図3dに示すように、堆積される。球304の除去の後に、望ましくはアセトンで溶解することにより、図3eに示すように、最終結果は、周期的な六角形の配列に配置されたアパーチャー104を有する孔あけされた金属膜となる。孔あけされた金属膜は、第1の電極106として作用する。図3a-3eに示すプロセスは、例としてのみ示されるものであり、本発明による範囲を制限するものではない。孔あけされた第1の電極は、本発明の範囲あるいは技術思想から逸脱せずに、公知のホログラフィック技術を使用するような、当該技術分野において

公知の任意の方法で作製できることを当業者は理解するであろう。

【0038】ここで図4aから図4eを参照して、複数の球102の形成及びそれらの第1及び第2の電極106、114との接続を説明する。図4aに示すように、第1の電極106の上に、p-n接合を有する半導体球102の配列を成長させる。これらの球の直径は、第1の電極106内のアパーチャー配列の格子定数と等しくても良く、あるいは、その整数倍でも良い。その場合、図4aに示すように、アパーチャーは同様に球の間に位置する。これらの球は、すでに概略の説明をしたのと同じ方法を使用して、自己組立により結晶化するが、この場合、基板はアパーチャー104の位置に刻み目(indentation)を有し、刻み目が半導体球配列の位置(位相)を固定する。このために、半導体球102の直径及び元のポリマー球302の直径は、等しくあるべきである。(すなわち、それらの比率は有理数、望ましくは整数であるべきである。)球102は、第1の電極106と良好な電氣的接触をし、また相互に良好な電氣的接触をするために、入射光が球102に到達可能なように透明で導電性であることが望ましい接着剤108で、第1の電極106に固定されている。接着剤108は、球102と第1の電極106の間に良く浸透するために、コロイド懸濁液で溶解されることが望ましい。次に、球102の部分402を露光するために、望ましくはドライ・エッチングにより、球102の上に残された接着剤108が除去される。

【0039】ここで図4bを参照すると、非直線特性を有する感光性樹脂404が、球102の配列上に次に堆積される。紫外光に露光されると、(高い屈折率のために)半導体球の上部の近くに光は集中し、図4cに示すように、感光性樹脂の現像が、球の上部近くに位置する感光性樹脂404内にアパーチャー406を生ずる。アパーチャー406の直径は、感光性樹脂404の正確な材料パラメータ及び露出パラメータに依存する。あるいは、感光性樹脂404が単独では効果的なマスクとして作用するには不十分であれば、次の段階のエッチング・マスクとして作用するために、(感光性樹脂404の上に)クロムの付加的な層が使用されてもよい。

【0040】図4dに示すように、次の段階は、球102の外側部分110のエッチングである。エッチングは、ドライでもウェットでも良く、アンダー・カット408、あるいは感光性樹脂エッチング・マスク404aのオーバー・ハングを生ずることが望ましい。アンダー・カット408の目的は、図4eに示すように電子ビームあるいは熱蒸着のような角度選択的なプロセスにより堆積される第2の電極114と、外側部分110との電

氣的接触を防止することである。最後に、光起電力デバイスを、(屋根に応用する場合のように)剛性の基板、あるいは(携帯用装置の場合のように)駆動される電氣的装置118に固定するために、接着層116aを有してもよいポリマー層116を、第2の電極114の上に塗布してもよい。

【0041】構造内の誘電体層(すなわち、それぞれオーバー・レイヤー及びアンダー・レイヤー124、116)が、プラスチックのような可撓性の材料、あるいは金属のような可鍛材料で作られていれば、全体の構造は、全体の厚さが10 $\mu$ m程度に小さい可撓性にすることができ、ある程度伸縮しても動作可能であるようにも設計することができる。オーバー・レイヤー124の適切な機械的特性は、デバイスの堅牢性に非常に貢献することができる。したがって、あまりデリケートではなく、ある程度の誤用虐待に耐える電力生成表皮(power generating skin)として、デバイスを使用することは实际的である。このような駆動される電氣的装置118と発電の統合は、真に携帯式のコンピュータの利用と電気通信に扉を開けるであろう。

【0042】本発明による好適実施例と考えられるものを示し説明したが、本発明による技術思想から逸脱することなく、形式あるいは細部のさまざまな修正及び変更が容易に行えることは、当然理解されよう。したがって、本発明は説明し例示した正確な形式に限定されるものではなく、添付した特許請求の範囲内に含まれるすべての修正を含むように、構成されていると解釈される。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による表面プラズモン強化光起電力デバイスの単純化された断面図を示す。

【図2】図1の表面プラズモン強化光起電力デバイスの1つの変形の単純化された断面図を示す。

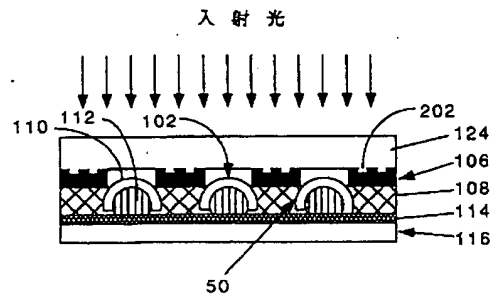
【図3】図1の表面プラズモン強化光起電力デバイスの第1の電極の異なる製造段階における製作過程を示す。

【図4】図1の表面プラズモン強化光起電力デバイスの残りの構成要素の異なる製造段階における製作過程を示す。

#### 【符号の説明】

102	球
106	第1の電極
108	接着剤
110	外側部分
112	中心部分
114	第2の電極
116	アンダー・レイヤー
124	オーバー・レイヤー

【図 2】



【圖 4】

